BULLETIN du MUSÉUM NATIONAL d'HISTOIRE NATURELLE

PUBLICATION BIMESTRIELLE

sciences physico-chimiques

7

N° 420 NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1976

BULLETIN
du
MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

57, rue Cuvier, 75005 Paris

Directeur : Pr M. Vachon.

Comité directeur : Prs J. Dorst, C. Lévi et R. Laffitte.

Rédacteur général : Dr M.-L. Bauchot.

Secrétaire de rédaction : Mme P. Dupérier.

Conseiller pour l'illustration : Dr N. Hallé.

Le *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, revue bimestrielle, paraît depuis 1895 et publie des travaux originaux relatifs aux diverses branches de la Science.

Les tomes 1 à 34 (1895-1928), constituant la 1re série, et les tomes 35 à 42 (1929-1970), constituant la 2e série, étaient formés de fascicules regroupant des articles divers.

A partir de 1971, le *Bulletin* 3e série est divisé en six sections (Zoologie — Botanique — Sciences de la Terre — Sciences de l'Homme — Sciences physico-chimiques — Écologie générale) et les articles paraissent, en principe, par fascicules séparés.

S'adresser :

— pour les **échanges**, à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 9062-62) ;

— pour les **abonnements** et les **achats au numéro**, à la Librairie du Muséum, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 17591-12 — Crédit Lyonnais, agence Y-425) ;

— pour tout ce qui concerne la **rédaction**, au Secrétariat du *Bulletin*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris.

Abonnements pour l'année 1976

Abonnement général : France, 530 F ; Étranger, 580 F.
Zoologie : France, 410 F ; Étranger, 450 F.
Sciences de la Terre : France, 110 F ; Étranger, 120 F.
Botanique : France, 80 F ; Étranger, 90 F.
Écologie générale : France, 70 F ; Étranger, 80 F.
Sciences physico-chimiques : France, 25 F ; Étranger, 30 F.

International Standard Serial Number (ISSN) : 0027-4070.

BULLETIN DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
3e série, nº 420, novembre-décembre 1976, Sciences physico-chimiques 7

Aspects stéréochimiques de l'autoxydation radicalaire des aryl-6 méthyl-5 dihydro-3,6 pyrones-2

par Sylvie Rebuffat, Michel Giraud et Darius Molho *

Résumé. — L'autoxydation des aryl-6 méthyl-5 dihydro-3,6 pyrones-2 conduit à un mélange de deux aryl-6 hydroperoxy-5 méthyl-5 dihydro-5,6 pyrones-2 diastéréoisomères formées dans des proportions différentes.

La nature radicalaire du mécanisme a pu être mise en évidence par des expériences d'inhibition. L'examen de la structure et de la stabilité relative des radicaux libres impliqués permet de comprendre la régiospécificité et la stéréosélectivité de cette autoxydation.

Abstract. — The autoxidation of 6-aryl 3,6-dihydro-5-methyl-2H-pyran-2-ones affords a mixture of two diastereoisomeric 6-aryl-5,6-dihydro-5-hydroperoxy-5-methyl-2H-pyran-2-ones in different amounts.

That the mechanism was a radical one was established through the inhibition technique. Structural data and the relative stability of the free radicals involved, allowed rationalisation of regiospecificity and stereoselectivity.

L'autoxydation est un phénomène général qui joue un rôle important dans les organismes vivants animaux ou végétaux. Ses applications industrielles (durcissement des huiles siccatives pour le séchage des peintures), de même que ses inconvénients (rancissement, dégradation du caoutchouc) sont également bien connus (**1**).

En fait, ce terme d'autoxydation recouvre les autoxydations radicalaires et les photooxygénations sensibilisées et si le produit primaire formé (hydroperoxyde ou peroxyde) est commun aux deux types de réactions, leur mécanisme diffère par contre fondamentalement, ainsi que l'état électronique de la molécule d'oxygène intervenant en tant qu'agent oxydant.

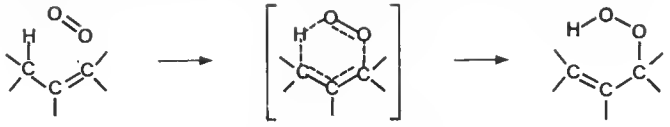
1. Généralités sur les mécanismes d'autoxydation

1.1. *Photooxygénation sensibilisée*

La nature de l'agent oxydant mis en cause dans la photooxygénation sensibilisée est longtemps restée obscure et controversée. L'hypothèse de Kautsky en 1939 (**2**), suggérant que cet agent était la molécule d'oxygène dans un état excité singulet, a pu être confirmée récemment (**3**, **4**). Dans le cas particulier d'une oléfine, cette photooxygénation sensibi-

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

lisée peut conduire à des hydroperoxydes par un mécanisme d'addition concertée, mis en évidence par une étude en spectroscopie IR à basse température (**5**).



État de transition

1.2. *Autoxydation radicalaire*

L'autoxydation radicalaire diffère fondamentalement de la photooxygénation sensibilisée par le fait que l'agent oxydant est ici l'oxygène dans son état fondamental triplet, que l'on peut apparenter à un diradical.

Le mécanisme est celui d'une réaction radicalaire classique (**5**).

Initiation	: In_2	$\longrightarrow$ $2In^{\bullet}$
	$In^{\bullet} + RH$	$\longrightarrow$ $InH + R^{\bullet}$
Propagation	: $R^{\bullet} + {}^{\bullet}O\text{-}O^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $ROO^{\bullet}$
	$ROO^{\bullet} + RH$	$\longrightarrow$ $ROOH + R^{\bullet}$
Terminaison	: $2R^{\bullet}$	$\longrightarrow$ RR
	$ROO^{\bullet} + R^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $ROOR$
	$2ROO^{\bullet}$	$\longrightarrow$ $O_2 + ROOR$

La présence d'un initiateur de radicaux libres (In_2) apparaît donc indispensable. Divers agents peuvent jouer ce rôle : les peroxydes, les composés azoïques, la lumière en présence ou en absence de sensibilisateur ou même les ions métalliques à valences multiples.

Dans ces réactions, les facteurs stériques et électroniques, susceptibles de renforcer ou d'affaiblir la liaison R-H ont un effet important sur la vitesse. Généralement, le site d'autoxydation est celui qui conduit au radical le plus stable et, à cet égard, les carbones tertiaires et allyliques sont particulièrement concernés (**1**, **6**).

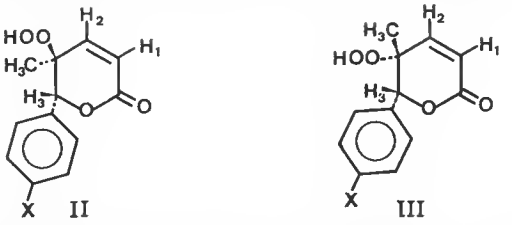
2. Autoxydation des aryl-6 méthyl-5 dihydro-3,6 pyrones-2

2.1. *Autoxydation spontanée*

L'autoxydation spontanée des aryl-6 méthyl-5 dihydro-3,6 pyrones-2 : I (**7**) conduit à un mélange d'hydroperoxydes dont deux, nettement majoritaires, ont été isolés et identifiés.

I

L'examen de leurs spectres UV, IR et de RMN a conduit à leur attribuer la structure de deux hydroperoxy-5 méthyl-5 dihydro-5,6 pyrones-2 diastéréoisomères II et III (**8**).



Leurs proportions relatives ont été déterminées à partir du spectre de RMN du mélange réactionnel brut. Dans tous les cas examinés (X = H, CH_3, Cl), il apparaît que le même isomère II se forme toujours de façon prépondérante (II : 60 % ; III : 40 % ; rendement global en hydroperoxydes : 40 %).

La configuration de chacun des diastéréoisomères a été déduite de celle des deux alcools diastéréoisomères correspondants, elle-même obtenue par RMN, en présence d'un chélate de lanthanide, $Eu(fod)_3$ (**8**).

Les hydroperoxydes II et III peuvent, *a priori*, résulter de l'un ou de l'autre des mécanismes décrits précédemment ou même de leur participation simultanée. Pour cette raison, il nous a été nécessaire de chercher à oxyder les lactones I selon les deux méthodes, afin de déterminer par quelle voie se réalisait leur autoxydation spontanée.

2.2. *Tentatives d'autoxydation par l'oxygène singulet*

Au laboratoire, nous avons utilisé comme sources pratiques d'oxygène singulet la photo-oxygénation sensibilisée par des substances telles que le bleu de méthylène, le rose Bengale ou l'éosine (**9** et **10**), ou bien des processus chimiques : décomposition de l'eau oxygénée par l'hypochlorite de sodium (**9**, **11**, et **12**) décomposition du perchromate de potassium par l'eau (**13**, **14**).

$$^{-}O\text{-}O\text{-}H + {}^{-}O\text{-}Cl \longrightarrow {}^{1}O{=}O + {}^{-}OH + Cl^{-}$$

$$4\ CrO_8^{3-} + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ CrO_4^{2-} + 7\ {}^{1}O_2 + 4\ OH^{-}$$

Dans tous les cas, nous avons pu identifier par chromatographie analytique, trois hydroperoxydes dont deux sont identiques aux composés II et III (rendement global $\leqslant 10$ %).

Ces hydroperoxydes sont dus, sans ambiguïté, à l'action de l'oxygène singulet, puisque les rendements sont identiques en présence ou en absence d'un inhibiteur de radicaux libres tel que l'hydroquinone. L'éventualité d'une autoxydation radicalaire initiée par l'oxygène singulet (**15**) a ainsi pu être éliminée.

2.3. *Tentatives d'autoxydation radicalaire en phase liquide*

Parmi les initiateurs de radicaux libres couramment utilisés, nous avons choisi l'azobis-isobutyronitrile (AIBN) (**16**), qui présente, entre autres, l'avantage de ne pas provoquer de décomposition induite.

Afin d'éviter la décomposition thermique des hydroperoxydes formés, nous avons effectué la réaction à 50°C : les composés II et III ont été obtenus avec un rendement global de l'ordre de 40 %.

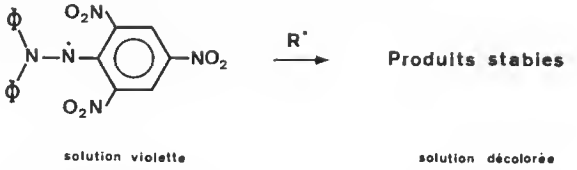
Si l'initiateur est un sel de cobalt, les mêmes produits sont obtenus et avec un rendement voisin.

2.4. *Mécanisme de l'autoxydation spontanée*

Le bilan de ces autoxydations radicalaires apparaît tout à fait comparable à celui de l'autoxydation spontanée : les hydroperoxydes majoritaires formés sont les mêmes (et dans le même rapport) et le rendement global est pratiquement identique. Par contre, dans le cas de la photooxygénation sensibilisée, le rendement est très faible. Ces résultats semblaient donc en faveur d'un mécanisme radicalaire pour l'autoxydation spontanée des lactones I.

Pour confirmer l'intervention d'un tel mécanisme, nous avons étudié cette réaction spontanée, d'une part à l'obscurité et d'autre part en présence d'un inhibiteur de radicaux libres.

A l'obscurité, la réaction a lieu mais son rendement est plus faible que lorsqu'elle s'effectue dans les conditions normales. Par contre, en présence d'un inhibiteur de radicaux libres tel que le DPPH (diphényl-2,2 picryl-1 hydrazyle), il ne se forme pas d'hydroperoxydes (le DPPH est un radical libre intensément coloré en violet et stable à l'état solide ou en solution, qui inhibe les réactions radicalaires en se combinant aux radicaux libres formés, pour conduire à des produits stables ; pratiquement, cette inhibition se traduit par une décoloration du milieu réactionnel (**17**)).



Ces deux séries d'expériences confirment la nature radicalaire du mécanisme d'autoxydation de ces lactones.

A l'appui de cette conclusion, nous avons vérifié que, comme la plupart des réactions d'autoxydation radicalaire (**18**), celle des lactones I était autocatalysée, c'est-à-dire, initiée « in vitro » par les hydroperoxydes II ou III.

3. Étude de la régiospécificité et de la stéréosélectivité de l'autoxydation des aryl-6 methyl-5 dihydro-3,6 pyrones-2

3.1. *Étude de la régiospécificité*

Selon le mécanisme mis en jeu, nous pouvions prévoir la formation d'un mélange de neuf hydroperoxydes à partir de la lactone I (tabl. I), en tenant compte de tous les radicaux possibles.

Nous avons vu, qu'en fait, seuls deux hydroperoxydes sont obtenus en quantité importante, et qu'ils résultent tous deux d'une attaque de l'oxygène sur le carbone C_5. Cette sélectivité peut s'expliquer si le radical (b') conduisant aux composés diastéréoisomères II et III est hautement favorisé par rapport à tous les autres.

Or, nous constatons qu'il est stabilisé par hyperconjugaison avec le groupement méthyle et par mésomérie, puisqu'il est possible de délocaliser l'électron célibataire sur cinq atomes. Cette délocalisation est d'autant plus intense que le système conjugué peut adopter, sans introduire d'interactions stériques ni de fortes tensions de cycle, une structure parfaitement plane [1].

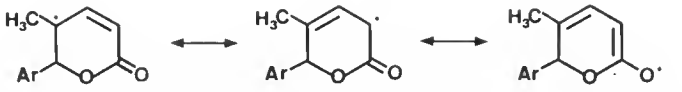
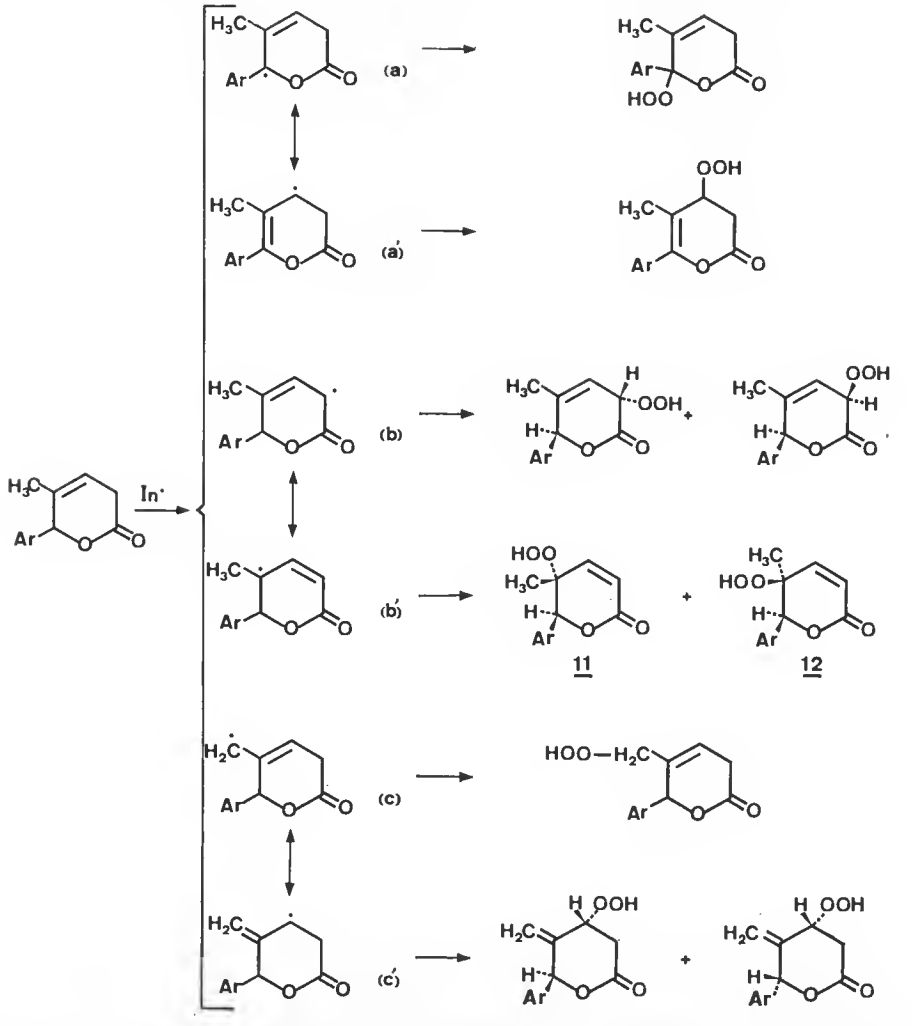


Tableau I. — Structure des hydroperoxydes prévisibles à partir de la lactone I.



1. Des mesures physiques effectuées sur quelques radicaux libres simples ont montré qu'un radical libre était plus stable sous sa forme plane (**19**) ; il tend donc à acquérir cette structure lorsque sa conformation l'y autorise.

Aucun des autres radicaux ne possède de facteurs de stabilisation aussi importants. En particulier, le radical (a′) pour lequel on pouvait envisager une forte stabilisation par effet mésomère avec la double liaison et le noyau aromatique, ne peut adopter (à cause de l'interaction stérique entre les groupements méthyle et phényle) la conformation qui permettrait une coplanéité des deux systèmes stabilisants.

La régiospécificité de cette réaction d'autoxydation peut ainsi être comprise en considérant la stabilité relative des différents radicaux envisageables.

3.2. *Étude de la stéréosélectivité*

Généralement, la création d'un radical en un centre asymétrique entraîne la formation d'un mélange racémique, lorsque le composé de départ est optiquement actif (**20**). Il aurait donc été logique d'obtenir, de même que dans des exemples similaires (**21**) les deux hydroperoxydes diastéréoisomères II et III dans la même proportion. Ce manque de stéréospécificité résulte de la structure du radical que l'on considère, soit sous forme pyramidale (la vitesse d'inversion du radical étant plus rapide que la fixation des entités réagissantes), soit sous forme plane.

En fait, la réaction est stéréosélective, puisque le composé II est toujours majoritaire. Ce résultat peut s'interpréter en considérant que lorsque le radical (b′) adopte sa conformation la plus stable (plane), le reste aromatique vient encombrer l'une des faces du cycle lactonique.

Dès lors, l'autre face, plus dégagée, est attaquée préférentiellement par l'oxygène, ce qui explique les proportions observées (fig. 1).

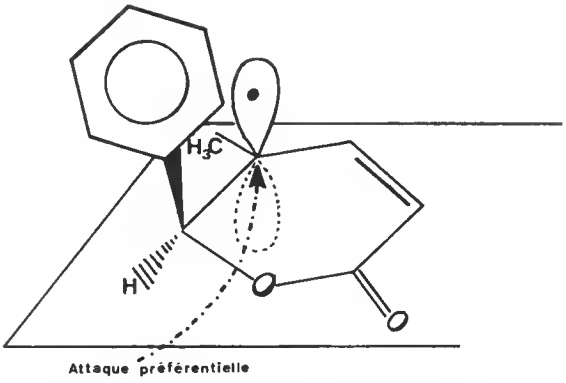


Fig. 1. — Conformation du radical (b′).

Ce raisonnement fait jouer un rôle important à l'encombrement stérique dû au reste aromatique puisqu'il implique que le pourcentage relatif des deux diastéréoisomères dépend essentiellement de ce facteur. Effectivement, en substituant au reste phényle, un reste orthodichlorophényle [1], nous n'avons obtenu que le seul hydroperoxyde résultant de l'attaque

1. Seule la disubstitution ortho-ortho′ amène un surcroît d'encombrement au niveau du site réactionnel ; la parasubstitution n'a aucun effet ; la méta disubstitution n'a pas été examinée, mais pourrait être considérée, à priori, comme intermédiaire.

préférentielle précédemment définie (même configuration que le composé II) : la réaction est alors stéréospécifique.

Le bilan stérique de l'autoxydation spontanée ou provoquée des lactones I s'explique donc convenablement en considérant que la planéité du radical et l'encombrement stérique du reste aromatique sont des facteurs déterminants, puisque cette réaction est toujours régiospécifique et qu'il est possible de la rendre stéréospécifique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectrographe Perkin Elmer 157G, en dispersion dans le bromure de potassium pour les solides et en film pour les liquides ; les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire l'intensité des différentes bandes : i = intense, m = moyen, f = faible.

Les spectres ultraviolets et visibles ont été effectués sur spectrophotomètre Beckman DB (pour des produits en solution dans l'éthanol) et ceux de Résonance Magnétique Nucléaire, sur appareil Varian A 60 ; les déplacements chimiques sont exprimés en δ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne et les constantes de couplage en Hz ($\pm$ 0,2 Hz) ; les abréviations suivantes sont utilisées pour définir l'aspect des différents signaux : s = singulet, d = doublet, m = multiplet.

Les spectres de masse ont été réalisés sur le spectrographe Thomson Houston THN 208, sous une énergie d'ionisation de 70 eV, à une température de 160°C et selon le mode d'introduction directe (l'abaissement de l'énergie d'ionisation jusqu'à 10 eV ne provoque aucune modification fondamentale des spectres).

Les points de fusion, non corrigés, ont été déterminés au microscope à platine chauffante Leitz 350.

1. Isolement et caractéristiques physicochimiques des hydroperoxydes

1.1. *Isolement*

La lactone I, déposée en couche mince sur boîte de Pétri, est mise au contact de l'air pendant un à deux mois. Le solide gommeux ainsi obtenu est alors repris par de l'eau bouillante ; la solution est filtrée à chaud pour éliminer la lactone n'ayant pas réagi. Le mélange des hydroperoxydes précipite après refroidissement. Ce mélange est analysé par chroma-

tographie sur plaque de silice (acétate d'éthyle 70/cyclohexane 30) ; les hydroperoxydes sont révélés par pulvérisation d'une solution d'iodure de potassium.

Par chromatographie préparative, (colonne de silice : acétate d'éthyle 70/cyclohexane 30) on isole les deux hydroperoxydes prépondérants II et III (à titre d'exemple, pour X = H : IIa (60 %) : Rf = 0,75 ; IIIa (40 %) : Rf = 0,60). Leurs proportions sont déterminées par l'étude du spectre de RMN effectué sur le mélange brut (rendement global = 40 %).

1.2. *Caractéristiques physicochimiques*

a — Caractéristiques physiques

IIa : X = H ; Rdt : 60 % ; F : 169°C ; (Cyclohexane).
IIIa : X = H ; Rdt : 40 % ; F : 122°C ; (Tétrachlorure de carbone).
IIb : X = CH_3 ; Rdt : 60 % ; F : 162°C ; (Ethanol).
IIIb : X = CH_3 ; Rdt : 40 % ; F : 147°C ; (Tétrachlorure de carbone).
IIc : X = Cl ; Rdt : 57 % ; F : 159°C ; (Cyclohexane).
IIIc : X = Cl ; Rdt : 43 % ; F : 115°C ; (Tétrachlorure de carbone).

b — Caractéristiques spectrales

Tableau II. — Spectres IR et UV des hydroperoxydes II et III.

N°	X	ν caractéristiques (cm^{-1})	λ(nm)	ε
IIa	H	3300 i - 1690 i - 1630 f - 1270 m 1120 f - 1030 m - 820 m - 730 m - 700 m	210	15 400
IIIa	H	3300 i - 1685 i - 1630 f - 1290 m 1130 f - 1040 m - 830 f - 800 m - 780 m	210	13 200
IIb	CH_3	3300 i - 1700 i - 1630 f - 1280 m 1130 m - 1050 m - 830 m - 750 f	212	27 000
IIIb	CH_3	3300 i - 1690 i - 1635 f - 1295 m 1130 f - 1050 m - 830 f - 800 m - 780 m	212	22 000
IIc	Cl	3300 i - 1700 i - 1630 f - 1285 m 1130 f - 1050 m - 830 m - 750 f	216	16 100
IIIc	Cl	3300 i - 1695 i - 1630 f - 1295 m 1130 f - 1050 m - 1020 m - 830 f- 800 m	216	14 400

Masse : Les spectres des hydroperoxydes diastéréoisomères II et III ne présentant que de légères différences, nous n'avons fait figurer ici que les abondances relatives propres aux composés majoritaires II.

IIa (X = H) : $M^{+\cdot}$ m/e = 220 : 2 % ; $(M - 16)^{+\cdot}$: 3 % ; $(M - 32)^{+\cdot}$: 5,5 % ; m/e = 98 : 100 % ; $(M - 113)^{+}$: 98 % ; Φ-C ≡ O^{+} : 65 %.
IIb (X = CH_3) : $M^{+\cdot}$ m/e = 234 : 3,9 % ; $(M - 16)^{+\cdot}$: 1,4 % ; $(M - 32)^{+\cdot}$: 11 % ; m/e = 98 : 100 % ; $(M - 113)^{+}$: 98 % ; Ar-C ≡ O^{+} : 79 %.
IIc (X = Cl) : $M^{+\cdot}$ m/e = 254 : 1 %; $(M - 16)^{+\cdot}$ 4 % ; $(M - 32)^{+\cdot}$: 5,5 %; m/e = 98 : 100 % ; $(M - 113)^{+}$: 75 % ; Ar-C ≡ O^{+} : 99 %.

TABLEAU III. — Spectres de RMN des hydroperoxydes II et III.

N°	X	CH_3	H_1	H_2	H_3	Aromatiques	Autres protons
IIa	H	1,00 (s)	6,05 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	7,08 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,95 (s)	7,40 (m)	-
IIIa	H	1,30 (s)	6,24 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,80 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,29 (s)	7,44 (m)	-
IIb	CH_3	1,00 (s)	6,14 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	7,26 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,00 (s)	7,35 (m)	2,42 (s)
IIIb	CH_3	1,27 (s)	6,17 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,70 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,16 (s)	7,20 (m)	2,34 (s)
IIc	Cl	1,00 (s)	6,10 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	7,20 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,00 (s)	7,40 (m)	-
IIIc	Cl	1,25 (s)	6,15 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,67 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,19 (s)	7,34 (m)	-

2. Photooxygénation des lactones I

2.1. *Méthode A : Photooxygénation sensibilisée*

Une solution 10^{-2} M de lactone I, dans du méthanol contenant le sensibilisateur (50 mg/litre) est mise dans une fiole plate en pyrex. Une lampe au tungstène de 1 000 W placée à 15 cm de la fiole sert de source lumineuse. Un dispositif de refroidissement maintient la température voisine de 18/20°C. Le barbotage permanent d'oxygène est assuré par l'intermédiaire d'un tube capillaire. La réaction, suivie au cours du temps par des chromatographies sur plaque de silice (cyclohexane 30/acétate d'éthyle 70, révélation par pulvérisation d'une solution d'iodure de potassium), est arrêtée au bout de 150 heures, la concentration en hydroperoxydes cessant d'augmenter. Le solvant est alors évaporé sous vide et

le résidu brut chromatographié sur couche de silice non liée (le solvant de développement est identique à celui utilisé pour les chromatographies analytiques).

Parmi les trois hydroperoxydes formés, on reconnaît (pour X = H) les diastéréoisomères IIa (Rf = 0,75) et IIIa (Rf = 0,60). Le troisième dérivé recueilli en trop faible quantité (Rf = 0,90) n'a pu être identifié. Le rendement global (déterminé à partir de la quantité de lactone n'ayant pas réagi) est inférieur à 10 %, et ceci quel que soit le sensibilisateur utilisé (éosine, rose Bengale, bleu de méthylène).

2.2. *Méthode B : Décomposition de l'eau oxygénée par l'hypochlorite de sodium*

A une solution de 10^{-2} mole de lactone I dans 100 cm³ de méthanol contenant 0,9 mole d'eau oxygénée à 30 %, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 0,75 mole d'hypochlorite de sodium (850 cm³ d'une solution 0,89 M). Lorsque tout l'hypochlorite de sodium a été additionné (environ 72 heures), le dégagement d'oxygène cesse. La solution est alors reprise par de l'eau acidulée et extraite au chloroforme. Après lavage à l'eau jusqu'à neutralité, la phase organique est séchée, et le résidu obtenu, après évaporation du chloroforme est chromatographié selon la méthode précédente. Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour la méthode A ; le rendement global en hydroperoxydes est de l'ordre de 5 %.

2.3. *Méthode C : Décomposition du perchromate de potassium*

Une solution basique de chromate de potassium, préparée à partir de 0,087 mole de chromate de potassium et 0,065 mole de potasse dans 200 cm³ d'H_2O, est additionnée lentement, à 5°C et sous agitation, à une solution de 0,025 mole de lactone I dans 300 cm³ de méthanol aqueux à 33 %, à laquelle on ajoute, juste avant la réaction, 30 cm³ d'eau oxygénée à 30 %. On observe simultanément la précipitation d'un solide brun-rouge (le perchromate de potassium) et le dégagement d'oxygène qui s'accentue lorsque, dès la fin de l'addition, le mélange réactionnel est ramené à température ambiante. La suite du traitement est identique à celui mis en jeu dans la méthode B et les résultats sont comparables aux précédents (rendement global $\approx$ 5 %).

3. Autoxydation radicalaire en phase liquide

3.1. *Méthode A : Initiation par l'AIBN*

0,015 mole de lactone I est mise en solution dans 20 cm³ de benzène 0,01 M en AIBN. Le mélange est placé à 60°C au bain-marie thermostaté. Un tube capillaire assure un barbotage continu d'oxygène. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince et est stoppée lorsque la concentration en hydroperoxydes demeure constante (environ 48 heures). La suite du traitement qui permet d'isoler les hydroperoxydes est identique (après évaporation du solvant) à celle utilisée lors de l'autoxydation spontanée.

3.2. *Méthode B (selon* Bordier (**22**)*) : Catalyse par les sels de cobalt*

A une solution de 10^{-2} mole de lactone I dans 50 cm³ de benzène, dans laquelle on assure un barbotage d'oxygène, selon le dispositif décrit précédemment, est additionnée 10^{-5} mole

d'hydroperoxyde II ou III et 0,05 cm^3 d'une solution de naphténate de cobalt (telle qu'elle est fournie par le Laboratoire Prolabo). Les ions CO^{++}, de couleur rouge violacée, passent à l'état CO^{+++} (couleur verte) dès leur introduction dans le milieu réactionnel (oxydation par l'hydroperoxyde présent). La couleur verte s'atténue au cours du temps et la réaction est arrêtée lorsque la concentration en hydroperoxydes, suivie par chromatographie analytique, reste constante (environ 48 h). La suite du traitement est celle de la méthode A précédente.

Les méthodes A et B conduisent toutes deux au mélange des deux hydroperoxydes II et III dans les mêmes proportions que lors de l'autoxydation spontanée et avec un rendement global de l'ordre de 40 %.

3.3. *Méthode C : Autocatalyse*

Une solution de 10^{-3} mole de lactone Ia (X = H) et de 88 mg du mélange des hydroperoxydes IIa et IIIa dans 20 cm^3 de benzène est placée, à 60°C, sous barbotage d'oxygène. Au bout de 4 h, on observe une augmentation de 5 % (déterminée par RMN) du taux en hydroperoxyde du mélange réactionnel.

4. Tentatives d'inhibition de la réaction d'autoxydation

4.1. *A l'obscurité*

10^{-2} mole de lactone I est placée dans un grand pilulier, fermé hermétiquement et entouré de papier d'aluminium. Au bout d'un mois, une chromotographie analytique révèle la formation des hydroperoxydes II et III. Le dosage par RMN indique que le rendement global (30 %) est plus faible que lorsque la réaction a lieu à la lumière du jour. Cependant, les pourcentages relatifs de II et III ne sont pas modifiés.

4.2. *Inhibition par le DPPH*

10^{-2} mole de lactone I est placée sur un verre de montre en présence de 10^{-3} mole de DPPH. Au bout de quinze jours, on note la disparition de la coloration violacée due au DPPH. L'analyse du mélange par chromatographie analytique montre l'absence d'hydroperoxydes.

5. Synthèse et autoxydation de la méthyl-5 (dichloro-2,6 phenyl)-6 dihydro-3,6 pyrone-2

5.1. *Synthèse*

La synthèse de la méthyl-5 (dichloro-2,6 phényl)-6 dihydro-3,6 pyrone-2 a été réalisée à partir du diacide γ-méthyl cinnamylidène malonique correspondant. Ce dernier, ainsi que cette dihydro-3,6 pyrone-2 ont été préparés selon les méthodes préconisées par Giraud (**7**).

L'autoxydation de cette dihydro-3,6 pyrone-2 conduit à l'hydroperoxy-5 méthyl-5 (dichloro-2,6 phényl)-6 dihydro-5,6 pyrone-2 : V.

5.2. *Caractéristiques physicochimiques*

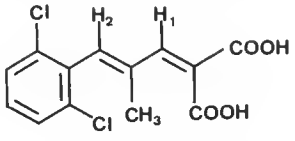
5.2.1. Diacide dichloro -2′,6′ γ-méthyl cinnamylidène malonique

F = 120°C (cyclohexane).

UV : λ_{max}^{EtOH} = 274 nm (ε = 30 000) et 220 nm (ε = 7 200).

IR : ν C = O : 1740, 1690 cm^{-1} ; ν C : C = 1620 cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) : CH_3 1,84 d ($J_{CH_3H_2}$ = 1 Hz) ; H_1 7,69 d ($J_{H_1H_2}$ = 1 Hz) ; H_2 6,85 m ; Aromatiques : 7,36 m.



5.2.2. Méthyl-5 (dichloro-2,6 phényl)-6 dihydro-3,6 pyrone-2 : IV

F = 80°C (éthanol/eau).

UV : λ_{max}^{EtOH} = 218 nm (ε = 10 400).

IR : ν C = O : 1740 cm^{-1} ; ν C = C : 1660 cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) : CH_3 1,60 m ; CH_2 3,25 m ; H_1 5,70 m ; H_2 6,82 m ; Aromatiques 7,42 m.

Nous constatons que l'encombrement dû au reste orthodichlorophényle entraîne une inéquivalence magnétique des protons H_1 et H_2 pour lesquels, dans le cas des lactones para-substituées, ces deux signaux étaient superposés (dans $CDCl_3$) (**8**). La position des signaux relatifs à ces deux protons a été attribuée par double irradiation.

5.2.3. Hydroperoxy-5 méthyl-5 (dichloro-2,6 phényl)-6 dihydro-5,6 pyrone-2 : V

Chromatographie analytique sur couche mince de silice : Rf = 0,80 (cyclohexane 70/ acétate d'éthyle 30).

IR : ν C = O ; 1700 cm^{-1} ; ν C = C : 1630 cm^{-1}.

RMN : CH_3 1,10 s ; H_1 5,90 d ($J_{H_1H_2}$ = 10 Hz) ; H_2 7,50 d ($J_{H_1H_2}$ = 10 Hz) ; H_3 6,60 s ; Aromatiques 7,40 m.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Organic Peroxides, volume 2, D. Swern Editor, Wiley Interscience, 1971, New York.
2. H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35** : 216.
3. A. U. Khan et M. Kasha, *J. chem. Phys.*, 1963, **39** : 2105 ; 1964, **40** : 605.
4. S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo et H. Witzke, *J. chem. Phys.*, 1964, **40** : 1769.
5. *a*) A. G. Davies, Organic Peroxides, 1961, Butterworths and C°, London.
   b) L. Bateman, *Quart. Rev.*, 1954, **8** : 147.
   c) J. K. Kochi, Free Radicals, vol. II, 1973, J. Wiley and Sons, New York.

6. Organic Peroxides, volume 1, D. Swern Editor, Wiley Interscience, 1970, New York.
7. M. Giraud, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris, 28 mai 1971.
8. S. Rebuffat, Thèse de Doctorat de 3e cycle, Paris, 10 mars 1976.
9. C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando et R. Higgins, *J. Am. chem. Soc.*, 1968, **90** : 975.
10. *a*) G. O. Schenck, S. Schroeter et G. Ohloff, *Chem. Ind.*, 1962 : 459.
b) G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter et G. Ohloff, *Ann. Chem.*, 1964, **674** : 93.
11. E. Mc Keown et W. A. Waters, *J. chem. Soc.*, sect. B, 1966 : 1040.
12. C. S. Foote et R. W. Denny, *J. Am. chem. Soc.*, 1971, **93** : 5162.
13. E. H. Riesenfeld, H. E. Wohlers et W. A. Kutsch, *Ber.*, 1905, **38** : 1885.
14. J. W. Peters, J. N. Pitts Jr, I. Rosenthal et H. Fuhr, *J. Am. chem. Soc.*, 1972, **94** : 4348.
15. J. C. Carmier et X. Deglise, *Bull. Soc. chim.*, 1973 : 868.
16. G. S. Hammond, J. N. Sen et C. E. Boozer, *J. Am. chem. Soc.*, 1955, **77** : 3244.
17. P. D. Bartlett et H. Kwart, *J. Am. chem. Soc.*, 1950, **72** : 1051.
18. D. E. Van Sickle, F. R. Mayo et R. M. Arluck, *J. Am. chem. Soc.*, 1965, **87** : 4832.
19. *a*) M. Karplus et G. K. Fraenkel, *J. chem. Phys.*, 1961, **35** : 1312.
b) R. W. Fessenden et R. H. Schuler, *J. chem. Phys.*, 1963, **39** : 2147.
20. *a*) H. C. Brown, M. S. Kharasch et T. H. Chao, *J. Am. chem. Soc.*, 1940, **62** : 3435.
b) J. T. Gruver et J. G. Calvert, *J. Am. chem. Soc.*, 1958, **80** : 3524.
21. S. J. Cristol, J. R. Douglas, W. C. Firth Jr et R. E. Krall, *J. org. Chem.*, 1962, **27** : 2711.
22. E. Bordier, *Bull. Soc. chim.*, 1973 : 2621.

Manuscrit déposé le 5 juillet 1976.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., nov.-déc. 1976, no 420, Sciences physico-chimiques 7 : 1-13.

Achevé d'imprimer le 28 février 1977.

IMPRIMERIE NATIONALE

6 564 004 5

Recommandations aux auteurs

Les articles à publier doivent être adressés directement au Secrétariat du *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris. Ils seront accompagnés d'un résumé en une ou plusieurs langues. L'adresse du Laboratoire dans lequel le travail a été effectué figurera sur la première page, en note infrapaginale.

Le *texte* doit être dactylographié à double interligne, avec une marge suffisante, recto seulement. Pas de mots en majuscules, pas de soulignages (à l'exception des noms de genres et d'espèces soulignés d'un trait).

Il convient de numéroter les *tableaux* et de leur donner un titre ; les tableaux compliqués devront être préparés de façon à pouvoir être clichés comme une figure.

Les *références bibliographiques* apparaîtront selon les modèles suivants :

Bauchot, M.-L., J. Daget, J.-C. Hureau et Th. Monod, 1970. — Le problème des « auteurs secondaires » en taxionomie. *Bull. Mus. Hist. nat., Paris*, 2e sér., 42 (2) : 301-304.

Tinbergen, N., 1952. — The study of instinct. Oxford, Clarendon Press, 228 p.

Les *dessins* et *cartes* doivent être faits sur bristol blanc ou calque, à l'encre de chine. Envoyer les originaux. Les *photographies* seront le plus nettes possible, sur papier brillant, et normalement contrastées. L'emplacement des figures sera indiqué dans la marge et les légendes seront regroupées à la fin du texte, sur un feuillet séparé.

Un auteur ne pourra publier plus de 100 pages imprimées par an dans le *Bulletin*, en une ou plusieurs fois.

Une seule épreuve sera envoyée à l'auteur qui devra la retourner dans les quatre jours au Secrétariat, avec son manuscrit. Les « corrections d'auteurs » (modifications ou additions de texte) trop nombreuses, et non justifiées par une information de dernière heure, pourront être facturées aux auteurs.

Ceux-ci recevront gratuitement 50 exemplaires imprimés de leur travail. Ils pourront obtenir à leur frais des fascicules supplémentaires en s'adressant à la Bibliothèque centrale du Muséum : 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris.

MUSEUM
NATIONAL
D'HIST.NAT.